



04ed 06-01-01

PATENTS
SAA
3
11-2601

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Manfred Jordan

Examiner: ~~Unassigned~~ *Leeder*

Serial No: 09/854,131

Art Unit: ~~Unassigned~~ *1741*

Filed: May 11, 2001

Docket: 14611Z

For: AQUEOUS SOLUTION FOR
ELECTRODEPOSITING TIN-ZINC
ALLOYS

Dated: June 6, 2001

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CLAIM OF PRIORITY

Sir:

Applicant in the above-identified application hereby claims the right of priority in connection with Title 35 U.S.C. § 119 and in support thereof, herewith submits a certified copy of German Patent Application No. 198 52 219.3, filed on November 12, 1998.

Respectfully submitted

Leopold Presser
Leopold Presser
Registration No.: 19,827

Scully, Scott, Murphy & Presser
400 Garden City Plaza
Garden City, New York 11530
(516) 742-4343

CERTIFICATE OF MAILING UNDER 37 C.F.R. §1.8(a)

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231 on June 6, 2001.

Dated: June 6, 2001

Mishelle Mustafa
Mishelle Mustafa

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 198 52 219.3

Anmeldetag: 12. November 1998

Anmelder/Inhaber: Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co KG, Geislingen/DE

Bezeichnung: Wäßrige Lösung zur elektrolytischen Abscheidung von Zinn-Zink-Legierungen

IPC: C 25 D 3/60

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Mai 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Neimay

Dr.-Ing. Max
Schlötter GmbH & Co. KG.
Geislingen, Deutschland

73529 n5/su

Wäßrige Lösung zur elektrolytischen Abscheidung
von Zinn-Zink-Legierungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Lösung zur Abscheidung von Zinn-Zink-Legierungen und insbesondere ein Elektroplattierungsbad welches die Abscheidung von Zinn-Zink-Legierungen aus einer cyanidfreien Zinn(II)-Zink(II)-Lösung bei einfacher Badführung ermöglicht.

Produkte die durch Elektroplattierung mit einer Zinn-Zink-Legierung beschichtet werden, zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit aus. Speziell die Beständigkeit gegenüber Hydraulikflüssigkeit und wäßrigen Salzlösungen lassen derartig beschichtete Produkte für die Automobilindustrie interessant erscheinen. Auch in der Rundfunk-, Elektro- und Bauindustrie werden mit Zinn-Zink-Legierungen beschichtete Produkte aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit sowie ihrer hervorragenden Lötbarkeit eingesetzt.

Die bislang üblichen Elektroplattierungsbäder enthielten Zinn in der Oxidationsstufe +IV sowie Cyanidionen. Derartige Elektroplattierungsbäder haben jedoch den Nachteil, daß zur Abscheidung von Zinn(IV)-Ionen ein höherer Energieaufwand erforderlich ist als zur Abscheidung von Zinn(II)-Ionen. Zudem beinhaltet die Badführung die Schwierigkeit, daß bei der Auflösung der Anode, die vorteilhafterweise ebenfalls aus einer Zinn-Zink-Legierung besteht, durch Bildung eines Films mittels Polarisation die Bildung von Zinn(IV)-Ionen gefördert werden muß. Weiterhin ist die Dicke und Zusammensetzung der abgeschiedenen Zinn-Zink-Legierung von der Stromdichte und

BEST AVAILABLE COPY

damit von der Geometrie des Substrats abhängig. Auch die Toxizität der Cyanidionen erschwert die industrielle Nutzung.

Letztgenanntes Problem wurde in US-5,378,346 gelöst, indem die Cyanidionen durch Alkalitartrate als Komplexbildner ersetzt wurden. Die durch die Verwendung von Zinn(IV)-Ionen entstehenden Probleme werden jedoch hier nicht gelöst.

Gemäß EP 0 663 460 ist ein Elektroplattierungsbad bekannt, welches die Abscheidung von Zinn aus der Stufe des zweiwertigen Zinns erlaubt, so daß der erforderliche Energieaufwand gesenkt wird. Auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit und Zusammensetzung der Zinn-Zink-Abscheidung von der Stromdichte wurde verringert. Die in dieser Druckschrift vorgeschlagenen amphoteren oberflächenaktiven Tenside führen jedoch dazu, daß die Badführung nach wie vor kritisch bleibt und sehr genau eingestellt und überwacht werden muß, um dunkle und gestörte Abscheidungen zu verhindern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer Elektroplattierungsbadlösung zur Abscheidung von Zinn-Zink-Legierungen, die kein Cyanid enthält, die durch Abscheidung von Zinn aus einer Zinn(II)-Ionen enthaltenden Lösung einen geringen Energieverbrauch bei der Abscheidung ermöglicht, und deren Badführung über weite Bereiche der frei wählbaren Parameter unkritisch ist und fehler- und verfärbungsfreie Abscheidungen ermöglicht.

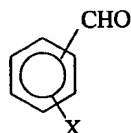
Die obige Aufgabe wird mit einer wäßrigen Lösung erreicht, die neben Zinn(II)- und Zink(II)-Ionen aliphatische Carbonsäuren und/oder deren Alkalisalze als Komplexbildner, sowie ein Gemisch aus anionischen und nicht ionogenen Tensiden als Kornverfeinerer beinhaltet.

BEST AVAILABLE COPY

Die erfindungsgemäße wäßrige Lösung enthält in einer vorteilhaften Ausgestaltung weiterhin aromatische Aldehyde und/oder aromatische Ketone als Glanzbildner. Vorzugsweise werden Aldehyde bzw. Ketone der folgenden Formeln (I) bzw. (II) eingesetzt:



mit AR = Phenyl, Naphtyl; R = CH₂, CH = CH und R' = H, C₁₋₃-Alkyl;



(II)

mit X = H, CH₃, OCH₃, Cl, Br.

Eine spezielle, vorteilhafte Verbindung der Formel (II) ist o-Cl-Benzaldehyd.

Der pH-Wert der Lösung liegt vorzugsweise bei 2-8, insbesondere bevorzugt bei 3-5.

Die Zinn(II)- und Zink(II)-Ionen werden bevorzugt in Form von Chloriden, Sulfaten oder Alkylsulfonaten eingesetzt.

Gegebenenfalls werden zusätzlich ein oder mehrere Leitsalze der entsprechenden Anionen eingesetzt. Bevorzugt sind NH₄Cl und/oder NH₄(CH₃SO₃).

Bevorzugte aliphatische Carbonsäuren in der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung sind Hydrocarbonsäuren und Aminocarbonsäuren

BEST AVAILABLE COPY

und besonders bevorzugt ist Zitronensäure oder deren Alkalisalze.

Die nichtionogenen Tenside der vorliegenden Erfindung haben bevorzugt die Formel (III):



mit R = Alkyl, Aryl, Alkylaryl; und n = 1 - 100. Besonders bevorzugt ist n = 6 - 15 und eine Gesamtsumme von 8-20 Kohlenstoffatomen im Arylrest.

Zusätzlich zu diesen nichtionogenen Tensiden können Thioether oder Amine mit den Formeln (IV) und (V)

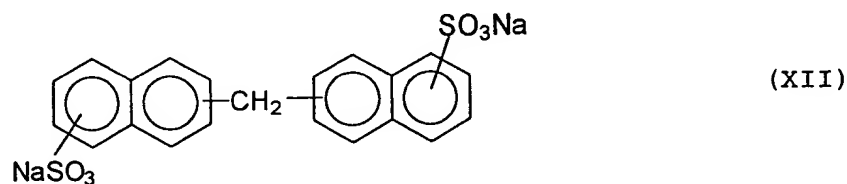
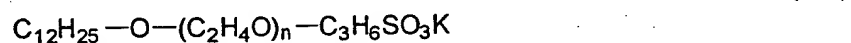
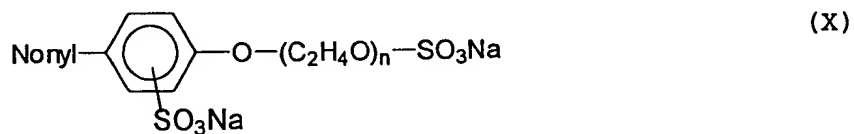


mit R' = C₁₋₃-Alkyl oder -(C₂H₄O)_nH und R'' = C₅₋₂₀-Alkyl mit n = 1 - 100, insbesondere bevorzugt n = 6 - 15, als nichtionogene Tenside eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft sind H(C₂H₄O)_n-S-(C₂H₄O)_nH mit n = 8 - 12 und C₁₂H₂₅-N[(C₂H₄O)_nH]₂ mit n = 15 - 25 .

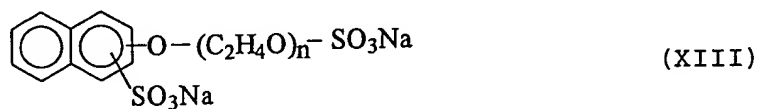
Als anionische Tenside werden vorzugsweise aliphatische oder aromatische Sulfonate eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform werden eine oder mehrere Verbindungen der Formeln (VI) bis (IX) ausgewählt:



mit R = C₃₋₁₂-Alkyl; X = H, -SO₃M; M = Na, K, NH₄

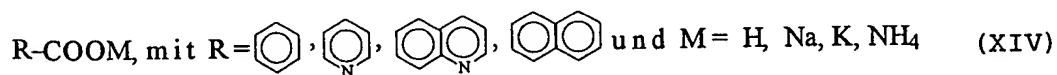


und



mit $n = 8 - 14$.

Optional kann das Elektroplattierungsbad zur Abscheidung von Zink-Zinn-Legierungen auch aromatische und/oder heterocyclische Carbonsäuren oder deren Alkalisalze nach Formel (XIV)



enthalten.

BEST AVAILABLE COPY

Bevorzugte Ausführungsformen dieser Carbonsäuren sind
Nikotinsäure und/oder Na-Benzoesäure.

Vorteilhafterweise werden die Konzentrationen der einzelnen
Komponenten innerhalb der folgenden Bereiche gewählt:

Zink(II) - Ionen	5 g/l	bis	50 g/l
insbesondere bevorzugt	20 g/l	bis	25 g/l
Zinn(II) - Ionen	0,5 g/l	bis	5 g/l
insbesondere bevorzugt	1 g/l	bis	3 g/l
aliphatische Carbonsäuren	30 g/l	bis	200 g/l
insbesondere bevorzugt	60 g/l	bis	140 g/l
nicht ionogene Tenside			
- gemäß Formel (III)	0 g/l	bis	10 g/l
insbesondere bevorzugt	0 g/l	bis	2 g/l
- gemäß Formel (IV) oder (V)	0 g/l	bis	10 g/l
insbesondere bevorzugt	0 g/l	bis	2 g/l
anionische Tenside	5 g/l	bis	30 g/l
insbesondere bevorzugt	10 g/l	bis	15 g/l
aromatische Aldehyde und/oder			
aromatische Ketone	0 g/l	bis	0,5 g/l
insbesondere bevorzugt	0 g/l	bis	0,2 g/l
aromatische und/oder			
heterocyclische Carbonsäuren			
oder deren Alkalisalze	0,5 g/l	bis	10 g/l
insbesondere bevorzugt	1 g/l	bis	3 g/l
Leitsalze	10 g/l	bis	150 g/l
insbesondere bevorzugt	30 g/l	bis	70 g/l

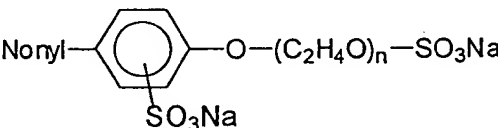
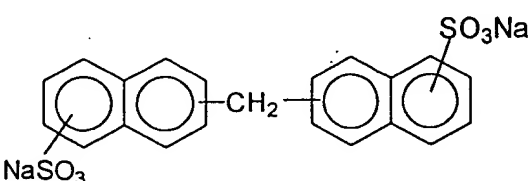
Die vorliegende Erfindung umfaßt auch die Verwendung der oben
beschriebenen wäßrigen Lösung zur Abscheidung von Zinn-

BEST AVAILABLE COPY

Zinküberzügen, insbesondere von Zinn-Zinküberzügen mit einem Zinkgehalt von 10 bis 50 Gew.-%.

Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Es wurde eine wäßrige Lösung aus den folgenden Komponenten hergestellt:

Zitronensäure	100 g/l
NH_4Cl	50 g/l
NH_4OH , 25%	90 g/l
H_3BO_3	30 g/l
Sn^{2+} als $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	3 g/l
ZnCl_2	33 g/l
	4 g/l
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{K}$	5 g/l
	3 g/l
Na-Benzoat	2 g/l
Nikotinsäure	0.1 g/l
o-Cl-Benzaldehyd	0.05 g/l

Mit dieser Lösung wurde unter den folgenden Bedingungen eine Zinn-Zink-Legierung mit 30 % Zink auf einer

BEST AVAILABLE COPY

Substratoberfläche mit einer Dicke von 10 μm und mit einer hellgrauen Farbe abgeschieden.

$$I = 1 \text{ A/dm}^2$$

$$t = 20 \text{ min}$$

$$T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

Das obige Ergebnis zeigt, daß mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung Zinn-Zink-Legierungen einheitlicher Dicke und Zusammensetzung mit gleichmäßiger heller Farbe ohne die Verwendung von Cyanidionen bei geringem Energieverbrauch abgeschieden werden können.

BEST AVAILABLE COPY

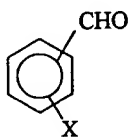
Patentansprüche

1. Wäßrige Lösung zur elektrolytischen Abscheidung von Zinn-Zink-Legierungen, die folgende Bestandteile umfaßt:
 - a) Zn(II)-Ionen;
 - b) Sn(II)-Ionen;
 - c) aliphatische Carbonsäuren und/oder deren Alkalisalze;
 - d) anionische Tenside;
 - e) nichtionogene Tenside.
2. Lösung nach Anspruch 1, wobei zusätzlich auch aromatische Aldehyde und/oder aromatische Ketone umfaßt sind.
3. Lösung nach Anspruch 2, wobei die aromatischen Aldehyde und/oder aromatischen Ketone die Formel (I)



besitzen, wobei AR = Phenyl, Naphtyl; R = CH₂, CH = CH und R' = H, C₁₋₃-Alkyl sein kann.

4. Lösung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Aldehyde die Formel (II)



(II)

BEST AVAILABLE COPY

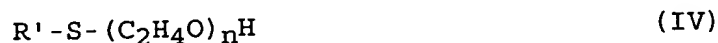
mit X = H, CH₃, OCH₃, Cl, Br aufweisen.

5. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Lösung einen pH-Wert von 2 - 8, insbesondere von 3 - 5, aufweist.
6. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Sn(II)- und Zn(II)-Ionen als Chloride, Sulfate oder Alkylsulfonate und gegebenenfalls zusätzlich Leitsalze entsprechender Anionen enthalten sind.
7. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die aliphatischen Carbonsäuren Hydroxycarbonsäuren und/oder Aminocarbonsäuren bzw. deren Alkalisalze sind.
8. Lösung nach Anspruch 7, wobei die Carbonsäuren Zitronensäure bzw. deren Alkalisalze sind.
9. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die nichtionogenen Tenside die Formel (III)



aufweisen, wobei R einen Alkyl-, Aryl-, Alkyl-aryrest darstellt und n = 1 - 100 ist.

10. Lösung nach Anspruch 9, wobei zusätzlich nichtionogene Tenside der Formel (IV)



und/oder der Formel (V)



enthalten sind, wobei R' = C₁₋₃-Alkyl oder -(C₂H₄O)_nH;
R'' = C₅₋₂₀-Alkyl und n = 1-100 ist.

BEST AVAILABLE COPY

11. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die anionischen Tenside eine oder mehrere der Verbindungen mit den Formeln (VI) bis (IX) beinhalten:



mit $R = C_3-12\text{-Alkyl}$; $X = H, -SO_3M$; $M = Na, K, NH_4$



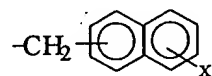
mit $R' = C_3-12\text{-Alkyl}$; $R'' = C_2-5\text{-Alkyl}$;

$M = Na, K, NH_4$



mit $R''' = H, C_1-5\text{-Alkyl}, O-(C_2H_4O)_n-X$;

oder



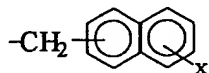
und $X = SO_3M$ mit $M = Na, K, NH_4$



mit $R''' = H, C_1-5\text{-Alkyl}, O-(C_2H_4O)_n-X$;

oder

BEST AVAILABLE COPY







und $\text{X} = \text{SO}_3\text{M}$ mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$
mit $n = 0 - 100$, vorzugsweise $6 - 15$.

12. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei zusätzlich aromatische und/oder heterocyclische Carbonsäuren oder deren Alkalisalze enthalten sind.
13. Lösung nach Anspruch 12, wobei die Carbonsäuren die Formel (XIV)



(XIV)

mit $\text{R} =$ , , ,  und $\text{M} = \text{H}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$

aufweisen.

14. Verwendung einer wäßrigen Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Abscheidung von Zinn-Zinküberzügen.
15. Verwendung einer wäßrigen Lösung nach Anspruch 14 zur Abscheidung von Zinn-Zinküberzügen mit einem Zinkanteil von 10 bis 50 Gew.-%.

BEST AVAILABLE COPY

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung beschreibt eine wäßrige Lösung, die die folgenden Bestandteile umfaßt: Zn(II)-Ionen, Sn(II)-Ionen, aliphatische Carbonsäuren und/oder deren Alkalisalze, anionische Tenside, nichtionogene Tenside und optional aromatische Aldehyde, aromatische Ketone, aromatische Carbonsäuren und heterocyclische Carbonsäuren bzw. deren Alkalisalze sowie Leitsalze. Mit dieser Lösung ist es möglich unter Vermeidung von Cyanidionen unter geringem Energieverbrauch und bei geringen Anforderungen an die Badführung gleichmäßige helle Zinn-Zinklegierungen elektrolytisch abzuscheiden.

BEST AVAILABLE COPY